

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08202071 A**(43) Date of publication of application: **09.08.96**

(51) Int. Cl. **G03G 9/00**  
**G03G 9/08**

(21) Application number: **07010992**(22) Date of filing: **26.01.95**(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **KURAMOTO SHIGEFUMI**  
**SAKAI YASUHIRO**  
**IKEDA ISATO**  
**ANDO NOBUYUKI**

**(54) TONER ADDITIVE AND ELECTROSTATIC  
CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER FORMED  
BY USING THE ADDITIVE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an electrostatic charge image developing toner stabilized in charge retentivity for a long time.

**CONSTITUTION:** The toner additive comprises composite particles of organic and inorganic materials containing

an organic polymer skeleton and a polysiloxane skeleton having in the molecule an organic silicon atom directly combined with at least one carbon atom in the organic polymer skeleton and containing an amount of  $\text{SiO}_2$  composing the polysiloxane skeleton of 310wt.% and having an average particle diameter of 0.05-5 $\mu\text{m}$ , and the electrostatic charge image developing toner is formed by incorporating this additive.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-202071

(43) 公開日 平成8年(1996)8月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/00 9/08			G 0 3 G 9/ 08	3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-10992

(22) 出願日 平成7年(1995)1月26日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 倉本 成史

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒機能開発研究所内

(72) 発明者 酒井 保宏

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒機能開発研究所内

(72) 発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒機能開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用添加剤およびこれを用いてなる静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 長時間安定した帯電保持率を有する静電荷像現像用トナーを提供する。

【構成】 有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上であり、0.05～5μmの平均粒子径を有する有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上であり、0.05～5μmの平均粒子径を有する有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤。

【請求項2】 前記ポリシロキサン骨格のSiO<sub>2</sub>量が25～95重量%である請求項1に記載のトナー用添加剤。

【請求項3】 平均粒子径が0.1～2μmである請求項1または2に記載のトナー用添加剤。

【請求項4】 下記一般式(I)

【化1】



(式中R<sup>1</sup>は、ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の有機基、Xは加水分解性基、mは1～3の整数である。なお、mが2以上の場合、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。)で表される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程とを経て得られた有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤。

【請求項5】 前記一般式(I)におけるXがC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>のアルコキシ基またはアシロキシ基である請求項4に記載のトナー用添加剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はトナー用添加剤およびこれを用いてなる静電荷像現像用トナーに関するものである。詳しく述べると本発明は、帯電安定性、流動性等といった特性を向上させるトナー用添加剤およびこれを用いてなる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法においては、光導電体面上に静電荷像を形成し、この静電荷像上に、これと反対の電荷に帯電されたトナーを含む現像剤を接触させ、トナーを付着させて可視像を形成している。可視化されたトナー像は必要に応じて転写紙等に転写後、定着して複写物とされる。

【0003】 このような静電荷像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式

では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・拡散して荷電を付与することが行なわれており、また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により荷電を付与することが行なわれる。いずれにおいても、トナーに均一かつ安定な荷電が付与されていなければ、現像および転写の際に問題が生じる。例えば、現像像のスキヤベンジング効果や現像電極効果の欠如による現像画像の劣悪さ、もしくは現像像の転写性の悪さから感光面が汚染され易いといった問題である。

【0004】 これらの問題を解決することを目的として、特開昭52-135739号には、トナー構成成分としてアミノシランで処理した金属酸化物粉末あるいは二酸化珪素粉末を有する静電荷像現像用トナーが提案されている。このトナーにおいては正の帯電特性が維持できるため、現像性および転写性を向上させることができるものである。しかしながら、これらの金属酸化物粉末又は二酸化珪素粉末を、トナーの結着樹脂およびカーボンブラック等の着色剤と混合する場合において、その分散に長時間を要することや、製造したトナー粒子が凝集しやすいといった問題が残るものであった。

【0005】 また、トナーの流動性向上と帯電安定性を図ることを目的として、トナー粒子に疎水性コロイダルシリカを添加することも知られており、実用化されている(例えば特公昭63-36499号などを参考のこと)。このようなコロイダルシリカを添加した場合、確かに流動性は向上するものの、前記と同様製造時の分散に長時間を有し、またトナーの帯電特性は十分なものとはいえないものであった。すなわち、複写枚数が1～2万枚を越えると、カブリの増大や画像濃度の低下が見られるという問題があった。この問題は高温多湿時に顕著に生じる。

【0006】 さらに特開昭63-101854号には、負の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーが、また特開昭63-101855号にはアミノ基含有シラン化合物で表面処理してなる正の帯電特性を有するポリメチルシルセスキオキサン粉末を含有するトナーがそれぞれ開示されている。このトナーは、良好な帯電特性を有するものであるが、ポリメチルシルセスキオキサンの機械的強度が低いため、流動性が低下したり感光面が汚染され易くなり転写特性が悪くなるという問題が残るものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、新規なトナー用添加剤およびこれを用いてなる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はまた、トナー粒子の流動性、帯電特性、転写特性等の諸特性を改善することのできるトナー用添加剤およびこれを用いてなる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上であり、0.05~5μmの平均粒子径を有する有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤により達成される。

【0009】本発明のトナー用添加剤において、前記ポリシロキサン骨格のSiO<sub>2</sub>量が25~95重量%であることが望ましい。さらに、平均粒子径が0.1~2μmである上記トナー用添加剤が望ましいものである。

【0010】上記諸目的はまた、下記一般式(I)

【0011】

【化2】



【0012】(式中R<sup>1</sup>は、ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基、Xは加水分解性基、mは1~3の整数である。なお、mが2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。)で表わされる化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程とを経て得られた有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤により達成される。

【0013】本発明のトナー用添加剤においては、さらに前記一般式(I)におけるXがC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>のアルコキシ基またはアシロキシ基であることが望ましい。

【0014】上記諸目的はまた、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上であり、0.05~5μmの平均粒子径を有する有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナーによっても達成される。

【0015】上記諸目的はさらに、上記一般式(I)で表わされる化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と前記ラジカル重合性基をラジカル重合反応させる工程とを経て得られた有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなる静電荷像現像用トナーによっても達成される。

【0016】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。本発明のトナー用添加剤は、有機ポリマー

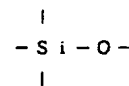
骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含む有機質-無機質複合体粒子からなるものである。

【0017】ポリシロキサン骨格は、粒子の硬度を上げる役割を果たし、有機ポリマー骨格は機械的強度(粒子の破壊強度)を上げる役割を果たす。ポリシロキサン骨格と有機ポリマー骨格の両方を有するため、該粒子をトナーの外添剤として使用した場合、感光面の汚染を抑制し流動性、転写性等が向上する。一方、ポリシロキサン骨格のみの粒子、例えばポリメチルシルセスキオキサン粒子を用いたトナーでは、機械的強度が小さいため、感光面が汚染され易くなり逆に流動性、転写性等が低下する。また有機ポリマー骨格のみの粒子、例えばポリメチルメタクリレート系粒子を用いたトナーでは、粒子の硬度が低い場合、感光面が汚染され易くなり、流動性、転写性が低下する。また一般に該粒子では帯電保持率が低いため得られたトナーの帯電特性は不安定である。、上記有機ポリマー骨格とは、有機ポリマーに由来する主鎖・側鎖・分岐鎖・架橋鎖のうちの少なくとも主鎖を含むものであり、有機ポリマーの分子量、組成、構造、官能基の有無などに限定されない。有機ポリマーは、例えば、(メタ)アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリオレフィンおよびポリエステルからなる群から選ばれる少なくとも1つである。好ましい有機ポリマー骨格は、繰返し単位-C-C-から構成される主鎖を有するもの(以下では、「ビニル系ポリマー」ということがある)である。

【0018】また、本発明でいうポリシロキサン骨格とは、次式

【0019】

【化3】



【0020】で表されるシロキサン単位が連続的に化学結合して、三次元ネットワークを構成したものである。

【0021】さらに本発明でいう有機珪素とは、有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が上記シロキサン単位に含まれる少なくとも1つの珪素原子と直接化学結合したものを指す。有機ポリマーは珪素原子1個当たり1~3個化学結合することができる。

【0022】本発明に係るこの有機質-無機質複合体粒子において、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上、好ましくは25~95重量%、さらに好ましくは30~85重量%であることが望まれる。前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%未満であると、帯電特性や機械的強度が充分なものとはならず、またこの有機質-無機質複合体粒子を

添加した静電荷像現像用トナーのクリーニング特性が所望のものとならない虞れがあるためである。なお、SiO<sub>2</sub>量が例えば、95重量%を越えるというように極端に大きいものであると、帯電量が安定しなかったり、また帯電保持率が低くなる虞れがある。

【0023】本発明の有機質-無機質複合体粒子の形状は、トナーの流動性、転写特性が向上するという点で球状が好ましい。

【0024】さらに、この有機質-無機質複合体粒子の平均粒子径は、0.05~5μmの範囲であれば特に限定されないが、好ましくは0.1~2μm、さらに好ましくは0.1~1μm程度であることが望ましい。平均粒子径が0.05μmよりも極端に小さいものであると、静電荷像現像用トナーに添加した場合に添加量を増やしても十分な帯電量が得られない虞れがあり、一方、5μmよりも極端に大きいものであると、各トナー粒子中に均一に配合させることが困難となるため、帯電量のバラツキが生じたり、トナーの流動性が低下する虞れが高いためである。

【0025】また、有機質-無機質複合体粒子の帯電保持率はトナーの帯電特性が向上する点で高い方が好ましく、具体的には後述する測定方法により、チャージ5分後の帯電保持率が30%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上である。

【0026】本発明の上記したようなトナー用添加剤は、例えば、下記一般式(I)

【0027】

【化4】



【0028】(式中R<sup>1</sup>は、ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基、Xは加水分解性基、mは1~3の整数である。なお、mが2以上の場合は、少なくとも1つがラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基であれば良く、他はラジカル重合性基を含有しない有機基であってもよい。)で表わされる化合物およびその誘導体からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を加水分解・縮合する縮合工程と、前記ラジカル重合性基をラジカル重合させる工程とを経て得ることができるものである。

【0029】この発明に用いる、前記一般式(I)で表わされる化合物は、加水分解性基Xを1~3個有するものであり、加水分解性基Xとしては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基から選ばれる1個の基であり、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、アセトキシ基である。これらの加水分解性基は、水により加水分解し、さらに縮合することによりポ

リシロキサン生成が可能であるためにこの発明に使用される。さらに前記一般式(I)におけるXは、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>のアルコキシ基またはアシロキシ基であることが望ましい。Xが、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>のアルコキシ基またはアシロキシ基であると、後述するように前記一般式(I)で表わされる化合物を加水分解・縮合した際に、副産物として生じた化合物が系外に容易に除去可能であるためである。

【0030】上記一般式(I)におけるR<sup>1</sup>は、ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基である。ラジカル重合性基を含有してなるC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の有機基としては、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-アルケニル基、またはイソアルケニル基などがある。

【0031】また前記一般式(I)におけるmが2の場合、2個のR<sup>1</sup>は互いに異なってもよいし、同じでもよい。mが3の場合、3個のR<sup>1</sup>は互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。4-mが2の場合、2個のXは互いに異なってもよいし、同じでもよい。4-mが3の場合、3個のXは互いに異なってもよいし、2個以上が同じでもよい。

【0032】ただし、単独使用できる前記一般式(I)で表わされる化合物は、式(I)におけるm=1で示される化合物およびその誘導体からなる群から選ばれる化合物だけであり、単独使用ではこの場合に限り、本発明のトナー用添加剤を得ることができる。

【0033】この発明に用いられる前記一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、例えば以下のものがある。

【0034】上記一般式(I)におけるm=1で示される化合物は、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン化合物、オルガノトリアセトキシシラン化合物等である。

【0035】上記一般式(I)におけるm=2で示される化合物は、ビス(γ-アクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ-メタクリロキシプロピル)ジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン化合物等である。

【0036】上記一般式(I)におけるm=3で示され

る化合物は、トリス(γ-アクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス(γ-アクリロキシプロピル)エトキシシラン、トリス(γ-メタクリロキシプロピル)メトキシシラン、トリス(γ-メタクリロキシプロピル)エトキシシラン、ビス(γ-アクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、ビス(γ-メタクリロキシプロピル)ビニルメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジエチルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルジエチルエトキシシラン等のトリオルガノアルコキシシラン化合物等である。

【0037】このような一般式(I)で表される化合物のうち、特に好ましくは、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等である。

【0038】このような一般式(I)で表される化合物を用いて本発明に係る有機質-無機質複合体粒子を得るには、一般式(I)で表される化合物(以下、単に「原料」ということがある。)を、水を含む溶媒中で加水分解し、縮合する縮合工程と、ラジカル重合性をラジカル重合反応する工程とを経ることにより行なわれる。すなわち、上記一般式(I)で表される化合物、加水分解・縮合で得られた中間生成物・粒子をラジカル重合させ、ラジカル重合性がラジカル重合反応して有機ポリマー骨格、特に三次元的有機ポリマー骨格を形成する。

【0039】加水分解と縮合は、一括、分割、連続等任意の方法を取ることができる。加水分解や縮合させるにあたり、アンモニア、尿素、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等の触媒を用いてもよい。また、溶媒中には、水や触媒以外の有機溶剤が存在していてもよい。有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、イソオクタン、シクロヘキサン等の(シクロ)パラフィン類、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が単独で、または、混合して用いられる。

【0040】加水分解と縮合は、例えば、上記した一般式(I)で表される化合物またはその有機溶剤溶液を水を含む媒体に添加し、0~100℃、好ましくは0~70℃の範囲で30分~100時間攪拌することによって

行われる。

【0041】また、上記のような方法により得られた粒子を、種粒子として予め合成系に仕込んでおき、上記原料を添加して該種粒子を成長させていってもよい。

【0042】このようにして原料を、水を含む媒体中で適切な条件の下で加水分解・縮合させることにより、粒子が析出しスラリーが生成する。析出した粒子は、一般式(I)で表される化合物を加水分解・縮合したので、平均粒子径が0.05~5μmの任意の粒子径で、しかも、粒度分布のシャープな粒子である。ここで、適切な条件とは、例えば、得られるスラリーに対して、一般式(I)で表される化合物の濃度については20重量%以下、水濃度については50重量%以上、触媒濃度については10重量%以下が好ましく用いられる。

【0043】加水分解・縮合で生成する粒子の平均粒子径は、水濃度、触媒濃度、有機溶剤濃度、原料濃度、原料の添加時間、温度、種結晶の濃度を、例えば、それぞれ、50~99.99重量%、0.01~10重量%、0~90重量%、0.1~30重量%、0.001~500時間、0~100℃、0~10重量%に設定することにより、本発明に係る有機質-無機質複合体粒子を上述の平均粒子径の範囲内にすることができる。

【0044】加水分解・縮合可能なラジカル重合性基含有シリコン化合物を加水分解・重縮合する際に、他の加水分解・縮合可能な金属化合物やシリカゾル等を併用してもよい。

【0045】加水分解・縮合可能な金属化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン、並びにこれらのテトラアルコキシシラン、トリアルコキシシランの低縮合物等の有機珪素化合物と、これらの有機珪素化合物のSiがTi、Zr、Al等の金属に置換された有機金属化合物とからなる群から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。またシリカゾルとしては、例えば平均粒子径30nm以下のシリカ微粒子が水および/またはアルコール等有機溶媒に分散したスラリーが挙げられる。

【0046】ラジカル重合する方法としては、加水分解・縮合して得られた粒子の水を含む溶媒スラリーに水溶性又は油溶性のラジカル重合開始剤を添加溶解して、そのまま重合しても良いし、また加水分解・縮合して得られた粒子を濾過、遠心分離、減圧濃縮等の従来公知の方法を用いてスラリーから単離した後、ラジカル重合開始剤を含有する水又は有機溶媒等の溶液に分散させて重合しても良いが、もちろん、これらに限定されるものではない。

【0047】また、先に当該ラジカル重合性基をラジカル重合反応させた後に、縮合工程を設けることも可能で

ある。

【0048】このような方法のうち、特に、上記原料を加水分解・縮合しながらラジカル重合開始剤を共存させてラジカル重合を同時に行う方法が好ましい。この理由としては、前記したようなポリシロキサン生成と重合による有機ポリマーの生成が並行して生じるため、上記した本発明に係る有機質-無機質複合体が有する帯電特性、流動性、非凝集性等の諸特性が優れたものが得られやすいためである。

【0049】ラジカル重合の際に用いられるラジカル重合開始剤としては従来公知の物を使用することができ、特に限定されないが、好ましくはアゾ化合物、過酸化化合物等から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

【0050】上述したラジカル重合開始剤の量は、特に限定されないが、多量に使用すると発熱量が多くなって反応の制御が困難となり、一方、少量使用の場合にはラジカル重合が進行しない場合があるので、前記一般式(I)で示される化合物の合計重量に対して、例えば、0.1~5重量%、好ましくは、0.3~2重量%の範囲である。

【0051】ラジカル重合させる際の温度は、使用するラジカル重合開始剤によって適宜選択可能であるが、反応の制御のし易さから30~100℃、好ましくは、50~80℃の範囲である。

【0052】また、ラジカル重合する際に、ラジカル重合性基とラジカル重合可能な基を有するモノマーを共存させてもよい。モノマーとしては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等の不飽和カルボン酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、スチレン、 $\alpha$ -スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物等のビニル化合物類等が挙げられ、これらの1種以上を使用しても良い。中でも、ラジカル重合可能な基を2個以上含有するジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等のモノマーが好ましい。

【0053】しかし、このようなモノマーを多量に使用すると、得られる有機質-無機質複合体粒子中のポリシロキサン骨格のSiO<sub>2</sub>量が10重量%未満となり、所望の特性を発揮する有機質-無機質複合体粒子とならない虞れが高い。このため、前記モノマーの量は、上記一般式(I)の化合物の重量に対して、例えば、0~50重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0054】このように加水分解・縮合およびラジカル重合を行なった場合、さらに以下に示す再縮合工程を行なうことが、最終的に得られる有機質-無機質複合体粒

子の硬度等が更に向上するので好ましい。再縮合工程は、ラジカル重合により生成した重合体粒子を有機溶媒中で更に縮合を進行させる工程である。縮合を進行させるにあたり、前記した触媒を用いても良いが、縮合をより促進させる点で好ましい触媒としては、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタネート等の有機チタン化合物、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド、アルミニウムトリisアセチルアセトネート、アルミニウムイソプロポキシド-ビスアセチルアセトネート等の有機アルミニウム化合物、ジルコニウムテトラブトキシド、テトラキス(アセチルアセトネート)ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノエート、ジブチル錫ジマレエート等の有機錫化合物、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>P(=O)OH、(CH<sub>3</sub>O)P(=O)OH<sub>3</sub>、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(=O)OH、(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)P(=O)(OH)<sub>2</sub>等の酸性リン酸エステル等が挙げられ、いずれか1つが単独で使用されたり、または、2以上が併用されたりする。中でも、有機錫化合物および酸性リン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましい。

【0055】上記再縮合工程では、粒子が水を含有しないことが好ましい。この理由は、シラノール基の脱水縮合がより進行し易いからである。従って、再縮合工程では、重合工程で得られたスラリーが水を含有しない場合は、スラリーをそのまま使用することができ、スラリーが水を含有する場合には、重合体粒子を濾過、遠心分離、減圧圧縮等の従来公知の方法を用いてスラリーから分離した後、有機溶媒中に分散させて行なうのが好ましい。使用される有機溶媒は、例えば、前述したアルコール類、ケトン類、エステル類、パラフィン類、エーテル類、芳香族炭化水素類からなる群から選ばれる少なくとも1つである。また再縮合工程は、例えば、50~200℃、好ましくは60~150℃の温度で30分間~100時間、重合体粒子を含む有機溶媒スラリーを攪拌することによって行われる。また、圧力は、常圧、減圧、加圧のいずれでも良い。

【0056】このようにして加水分解・縮合、および重合(あるいはさらに再縮合)して生成した有機質-無機質複合体粒子を、濾過、遠心分離、減圧濃縮、噴霧乾燥、瞬間真空乾燥等の従来公知の方法を用いてスラリーより単離した後、800℃以下の温度、好ましくは100~600℃の温度、更に好ましくは150~500℃の温度で乾燥および焼成のための熱処理を施すことにより、適当な帯電特性、ならびに適当な硬さ等の機械的強度を有する本発明に係る有機質-無機質複合体粒子が得られる。

【0057】ここで上記したように、一般式(I)で示される化合物を加水分解・縮合あるいはさらに重合して



得られた有機質-無機質複合体粒子は、負の帯電特性を有する。この有機質-無機質複合体粒子は、そのまま、電荷制御、流動性付与等のためのトナー用添加剤として用いることができるが、この有機質-無機質複合体粒子表面に残存する水酸基の処理や負の帯電量を調節するために、さらにオルガノトリアルコキシシランやヘキサメチルジシラザンなどの珪素化合物又はテトラブチルチタネートなどのチタン化合物あるいはこれらの加水分解・縮合物で表面処理を行なうことができる。

【0058】一方、正の帯電特性を有する本発明に係るトナー用添加剤を得ようとする場合には、例えば、上記したような一般式(I)で示される化合物を、以下の一般式(II)で示されるアミノ基含有ラン化合物と共に加水分解・縮合することが考えられる。

【0059】

【化5】



【0060】(式中R<sup>2</sup>は、アミノ基含有有機基(なお、nが2以上の場合は、少なくとも1つがアミノ基含有有機基であればよく、他はアミノ基を有しない有機基であってもよい。)、Yは加水分解性基、nは0~3の整数である。)なお、前記した一般式(I)で示される化合物を、このような一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物と共に加水分解・縮合する場合、得ようとする帯電量等によっても左右されるが、一般式(I)で示される化合物に適当な量、例えば一般式(I)で示される化合物に対し0.1~100モル%、より好ましくは0.5~50モル%程度、最も好ましくは1~20モル%の割合で、一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物を配合し、前記したとほぼ同様の方法・条件で加水分解・縮合(および重合)すればよい。

【0061】ここで一般式(II)で示されるアミノ基含有シラン化合物として、具体的には、例えば、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシジメチルシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-[2-(2-アミノエチルアミノエチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0062】また、正の帯電特性を有する本発明に係るトナー用添加剤を得るための別の方法としては、前記したような一般式(I)で示される化合物を重合させる際に、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、

N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート類、N-ジアルキルアミノアルキルメタクリレート類等のラジカル重合可能なアミノ基含有モノマーを共存させておき、共重合する方法がある。

【0063】あるいはまた、上記のごとく加水分解・縮合(および重合)して得られた有機質-無機質複合体粒子を表面処理剤で後処理して正帯電特性を付与することも可能である。表面処理剤としては、上記したようなアミノ基含有シラン化合物、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-sec-ブチレート、エチルアセトアセートアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム化合物および/またはその部分加水分解・縮合物などを挙げるができる。

【0064】上記表面処理剤で後処理する方法としては、前記のごとく加水分解・縮合および重合して得られた有機質-無機質複合体粒子の表面が、上記の表面処理剤で被覆された状態にすることができるのであれば、どのような方法によってもよく、例えば、有機質-無機質複合体粒子を適当な容器中に投入し、次いで表面処理剤を投入したのち、攪拌しながら室温(25℃±5℃)~200℃程度の温度で10分~5時間混合し、接触させることにより行なうことができる。この場合に、表面処理剤をメタノールなどのアルコール溶液としたのち、これを徐々に滴下しながら混合・接触を行なうことによりさらに均一に処理できる。なお、有機質-無機質複合体粒子の表面に吸着させる表面処理剤の量は、付与しようとする帯電量に応じて表面処理剤の種類や処理時間及び有機質-無機質複合体粒子の粒径等を適宜選択することにより調整することができる。このようにして表面処理したのち、被処理物を例えばアルコール等で洗浄処理することにより不要物を除去して後処理された有機質-無機質複合体粒子を得ることができる。

【0065】本発明の静電荷像現像用トナーは、このようにして得られる特定の有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を含有してなるものであり、バインダーとなる結着用樹脂剤および着色剤を必須成分として含み、これ以外に、必要に応じて、オフセット防止剤、電荷制御剤等の通常のトナーに常用される添加剤が適宜配合されていてもよい。さらに、一成分系現像剤とする場合には公知のように磁性微粒子が添加される。このようなトナーの平均粒径としては、特に限定はないが、1~25μm、より好ましくは3~20μm程度が適当である。

【0066】このようなトナーにおける本発明に係る有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、0.01~20重量%、好ましくは0.03~10重量%、更に好ましくは0.05~5重量%程度である。この含有

量が0.01重量%未満であると、流動性、転写特性が劣り、一方、20重量%を越えるものであると、定着性、転写性、流動性等の特性が低下してしまうと共に、トナーの調製が困難となるためである。

【0067】本発明に係る荷像現像用トナーの製法としては、前記手順で得られるトナー用添加剤を含有するものであれば特に限定されるものではなく、粉碎法、懸濁重合法および乳化重合法などの各種の製法が用いられ得る。また、トナー用添加剤の添加方法としても、トナー粒子内部に添加する、いわゆる内添の形態であっても、あるいはトナー粒子の表面部位に付着ないし添加する、いわゆる外添の形態であってもよい。しかしながら、長期にわたって良好な流動性、転写特性、帯電特性を有するトナーとするにはトナー粒子の表面に当該トナー用添加剤が存在する必要がある、その結果感光面での流動性、汚れ抑制による転写特性等が向上する。

【0068】さらに本発明に係る荷像現像用トナーに用いられ得る結着用樹脂剤および着色剤、その他、オフセット防止剤、磁性微粒子としては、特に限定されるものではなく、従来トナーの分野において使用されている各種のものを用いることができる。従って、以下に何ら限定されるものではないが、結着用樹脂剤としては、例えば、スチレン系ポリマー、(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー等などが1種または複数種組合せて用いられる。また着色剤としては、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料・染料、ニグロシン系染料、体質顔料等が1種または複数種組合せて用いられ、磁性微粒子としては、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粉末、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の微粒子が用いられる。なお、カーボンブラックなどの着色剤は、親水性ポリマーなどのグラフト処理等により表面改質されているものがトナー粒子中での高い分散性を得ることができるために望まれる。また、オフセット防止剤としては、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウワックス等の天然ワックス等が用いられ得る。

【0069】このように本発明に係る静電現像用トナーにおいては、前記有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤を配合することにより、良好な流動性、転写特性、帯電特性を有し、光導体上に形成された静電荷像をカブリのない鮮明な画像に現像し得るものとなる。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の平均粒子径、SiO<sub>2</sub>含有率、コロナ帯電減衰は以下の方法で測定した。

【0071】・平均粒子径

電子顕微鏡撮影像の任意の粒子100個の粒子径(X)を実測して次式により求めた。

【0072】

【数1】

$$\text{平均粒子径}(\bar{X}) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

10 【0073】・SiO<sub>2</sub>含有率

粒子5gを精秤して坩堝に採取し、空气中1000℃で焼成した後の残渣量を精秤して、酸化物含有率を重量分析で求めた。

【0074】・チャージ5分後の帯電保持率

特願平5-246835号あるいは特願平6-220658号に記載されている原理に基づいたコロナ帯電特性測定装置を使用して、以下の方法で求めた。なおその原理も以下に示す。

【0075】(原理)チャージ後の5分後の帯電保持率とは、図1に示す装置により測定された値である。図1に示すように、コロナ帯電特性測定装置1は、被処理粉体をコロナ放電によって帯電させ表面電位を検出する測定部と、被処理粉体を搬送する搬送部と、この装置を制御する制御部とを備えている。装置1の構成要素は、ケーシング2A、2B、2C、2Dに取り付けまたは収容されている。

【0076】測定部は、高電圧調整用スライダック10、ネオントランス11、高電圧表示用電圧計13、コロナ放電電極30、表面電位検出器31、高電圧用ダイオード32を備えている。

【0077】ネオントランス11の一次側(入力側)には、高電圧調整用スライダック10が電気的に接続されている(図4参照)。スライダック10は、左下側に位置するケーシング2Aの内部に配設されている。ネオントランス11は、左上側に位置するケーシング2Bの内部に配設されている。

【0078】外部電源からの電圧がスライダック10を通過してネオントランス11の一次側に入力しているときには、二次側に、トランス11の変圧比に応じて昇圧された高電圧(例えば数kV)が出力する。外部電源から電力が入力しているときには高電圧表示用ランプ14が点灯し、外部電源からの入力がないときにはランプ14が消灯する。トランス11の二次側から電力が出力しているときには高電圧表示用ランプ15が点灯し、二次側からの出力がないときにはランプ15が消灯する。ランプ14、15と電圧計13とは、ケーシング2Bの前面壁に設けられている。この前面壁は、内部のトランス11が見えるように、図示されていない。電圧計13は、ネオントランス11の一次側の電圧値を測定し、この一次側の電圧値に変圧比を乗じた値を二次側の電圧値とし

て表示するように目盛られている。コロナ放電電圧は、電圧計13の表示値を使って、スライダック10で高精度に調整される。

【0079】コロナ放電電極30は、真下に放電するように、装置1の中央のケーシング2Dの内部において搬送部の走路中央付近上部に設置されている。

【0080】ダイオード32は、ケーシング2Dの上面壁の外側に配備されていて、順方向のダイオード32Aと逆方向のダイオード32Bとを有し、スイッチ（図示されず）によりいずれか一方のダイオードがコロナ放電電極30とネオントランス11の二次側との間に電氣的に接続されるようになっている。このスイッチにより、被処理粉体22の電荷の極性が選択される。ダイオード32Aが接続されている時には、被処理粉体22のが正に帯電する。ダイオード32Bが接続されている時には、被処理粉体22が負に帯電する。

【0081】表面電位検出器31は、ケーシング2Dの内部の、搬送部の走路一端寄り上部に設置されていて、この下端に振動電極（図示されない）を有する。表面電位検出器31は、この振動電極を介して被処理粉体22の表面電位を間接的に測定する。

【0082】搬送部は、装置のほぼ中央に設けられた搬送機構20により構成される。搬送機構20は、図3に示すように、搬送床27と、搬送台24と、移動用ワイヤ26と、駆動モータ28と、2本のレール49、50とを備えている。

【0083】搬送床27は、ケーシング2D内の底面上に設置されている。搬送床27上には、2本のレール49、50が平行に敷設されて走路を形成している。

【0084】搬送台24は、上面に被処理粉体22を載置するものであり、下面に取付けられた車輪24aがレール49、50上の正逆に転がることにより走路を往復移動する。

【0085】移動用ワイヤ26は、搬送床27の上下を通る閉ループを形成しており、搬送台24に取付けられ、走路上を通り走路両面に設置された滑車に掛けられている。

【0086】駆動モータ28は、ケーシング2Aの上面壁に取付けられており、ワイヤ26を往復移動させる。駆動モータ28は、この例においてはステッピングモータであるが、交流あるいは直流のサーボモータでも適用可能である。

【0087】走路他端上部のケーシング2D上面壁には、被処理粉体22を搬送台24に載置したり、あるいは、搬送台24から取出すための開閉可能な取出し口3が設けられている。

【0088】制御部は、図3に示すように、コントロールボックス40、取出し口位置検出器51、コロナ放電位置検出器52、測定位置検出器53、搬送制御回路55、放電制御回路56、表面電位検出回路57を備えて

いる。

【0089】コントロールボックス40は、装置1のほぼ右下部のケーシング2C内部に配設されており、電源スイッチ41、電源スイッチ41の作動状態を表示する電源ランプ42、コロナ放電電極30に電圧を印加するための高電圧用スイッチ43、高電圧用スイッチ43の作動状態を表示する表示ランプ44、搬送台24を図示右方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ45、操作スイッチ45の動作状態を表示する表示ランプ46、搬送台24を図示左方向に移動させる場合に操作する操作スイッチ47、操作スイッチ47の動作状態を表示する表示ランプ48を有しており、オペレータにより操作される。

【0090】取出し口位置検出器51は、走路他端のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24が取出し口3の下（原位置）に位置するとき位置検出信号を出力する。

【0091】コロナ放電位置検出器52は、走路中央のレール49（または50）横に設けられたセンサであり、搬送台24がコロナ放電電極30の真下に位置するとき位置検出信号を出力する。

【0092】制御部は、搬送制御ブロック59、放電制御ブロック60、測定制御ブロック61に分けられる。

【0093】搬送制御ブロック59は搬送制御回路55を備えている。搬送制御回路55は、コントロールボックス40からの搬送信号により駆動モータ28の回転方向および回転速度を制御する。搬送信号は、操作スイッチ45または操作スイッチ47がON側に操作されたときに出力される。駆動モータ28は、搬送信号によりワイヤ26を移動させることにより、搬送台24を移動させる。

【0094】放電制御ブロック60は放電制御回路56を備えている。放電制御回路56は、高電圧用スイッチ43のON操作によってコロナ放電信号を出力し、トランス11の一次側に電圧を入力させコロナ放電電極30よりコロナ放電を出力させる。放電制御回路56には、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52と表面電位測定位置検出器53とから位置検出信号が入力する。コロナ放電信号を出力している放電制御回路56は、検出器51および検出器53からの位置検出信号が入力しない場合のみ、検出器52から位置検出信号が入力した後、検出器52からの位置検出信号が入力しなくなるとコロナ放電を停止する。このため、コロナ放電しているコロナ放電電極30は、この真下を搬送台24が通過した直後に、コロナ放電を停止する。

【0095】測定制御ブロック61は、表面電位測定位置検出器53と表面電位検出回路57とレコーダ58とを備えている。表面電位検出回路57は、検出器53からの位置検出信号が入力していることを条件として、表面電位検出器31からの表面電位信号を検出する。レコ

ーダ58は、検出された表面電位信号を時系列で表面電位として記録する。この記録は、検出器51および52からの位置検出信号が入力しておらず、かつ、検出器53からの位置検出信号が入力しているとき、つまり、搬送台24が表面電位検出器31の位置にあるときに行われる。

【0096】以上のようなコロナ帯電特性測定装置は、次のように動作させて帯電保持率を測定する(図4参照)。まず、電源スイッチ41をON操作する。高電圧用スイッチ43と搬送スイッチ45・47とはOFF状態にしておく。取出し口3をあけて取出し口3の下に位置する搬送台24に被処理粉体22を載置した後、取出し口3を閉じて操作スイッチ47をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ47のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が左側に移動し(図4の(A)参照)、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力しなくなる。

【0097】左側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して(図4の(B)参照)、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときに表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が表面電位検出器31の真下で自動停止する。このとき、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力し、検出器51および52が位置検出信号を出力せず、表面電位検出器31は被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出する。レコーダ58は、検出された表面電位信号を成形後の表面電位A(V)として記録する。搬送台24の取出し位置から表面電位測定位置までの移動時間は1秒間以内である。

【0098】この記録が行われた後に、オペレータが操作スイッチ45をON側に操作する。搬送制御回路55は、スイッチ45のON操作によって出力される搬送信号を受けて駆動モータ28を所定の方向に回転させる。これによって移動用ワイヤ26が駆動されて搬送台24が右側に移動し、表面電位測定位置検出器53が位置検出信号を出力しなくなる。右側に移動した搬送台24が、コロナ放電していないコロナ放電電極30の下を通過して、図4の(A)に示すように取出し口3の真下に達したとき、取出し位置検出器51が位置検出信号を出力し、搬送制御回路55には搬送信号が入力しなくなり、搬送台24が取出し口3の真下で自動停止する。

【0099】次に、ネオントランス11の二次側の出力電圧が3.6kVになるように、一次側の入力電圧をスライダック10で調整する。また、スイッチ(図示されず)により、順方向のダイオード32A(または逆方向のダイオード32B)をコロナ放電電極30とネオント

ランス11の二次側との間に電氣的に接続して、被処理粉体22の電荷の極性を選択し、高電圧用スイッチ43をON側に操作する。この操作が行われた後に、オペレータが操作スイッチ47をON側に操作することにより、搬送台24が左側へ移動し始める。搬送台24がコロナ放電しているコロナ放電電極30の真下を通過する(図4の(B)参照)とき、被処理粉体22がコロナ放電の中を通り、選択された極性に瞬時に帯電する。搬送台24がコロナ放電電極30の真下を通過したときだけ、コロナ放電位置検出器52だけが位置検出信号を出力する。この後、高電圧用スイッチ43は自動的にOFFになり、コロナ放電が終了する。

【0100】コロナ放電電極30の真下を通過した搬送台24が、図4の(C)に示すように表面電位検出器31の真下に達したときには、取出し位置検出器51とコロナ放電位置検出器52とが位置検出信号を出力せず表面電位測定位置検出器53だけが位置検出信号を出力する。この位置検出信号の出力により、搬送制御回路55に搬送信号が入力しなくなって表面電位検出器31の真下で自動停止するとともに、表面電位検出器31が振動電極を介して検出した被処理粉体22の表面電位信号を出力し、表面電位検出回路57が表面電位信号を検出し、レコーダ58はこの検出される表面電位信号を被処理粉体22の表面電位として時系列で記録する。最初に検出された表面電位信号がコロナ帯電直後の表面電位B<sub>1</sub>(V)、5分後に検出された表面電位信号がコロナ帯電後の5分後の表面電位B<sub>2</sub>(V)である。取出し位置から表面電位測定位置までの搬送台24の移動時間は1秒間である。

【0101】なお、以上の一連の操作が終了し、搬送台24を取出し位置まで移動させるには、操作スイッチ45をON側に操作すれば良い。

【0102】被処理粉体に対しては正負いずれの帯電をも行えるようにしてあり、コロナ放電電極と表面電位検出器とは所定の距離離間して設け、また、これらは同時に動作することがないので、被処理粉体の帯電特性(表面電位の経時変化状態、減衰特性)をノイズなどによる外乱に影響されることなく正確に測定することができる。

【0103】(測定方法)直径7.6cm、深さ0.5cmの金属製セル中に、直径5cm、高さ0.3cmに成形した被処理粉体を入れて成形体上面を平坦にし、20℃、60%RHで一晩静置後、この金属製セルを搬送台に乗せ上述の装置において(コロナ放電時のコロナ放電電極への印加電圧3.6kVとし、被処理粉体を負又は正に帯電するようにダイオードを設定した。)測定した、成形一晩静置後の表面電位(A)、コロナ帯電直後の表面電位(B<sub>1</sub>)、コロナ帯電後の5分後の表面電位(B<sub>2</sub>)を使って下式によりチャージ5分後の帯電保持率を計算する。なお測定も20℃、60%RHの雰囲気

下で行う。

【0104】

\*【数2】

\*

$$E = \frac{Q_3 - Q_1}{Q_2 - Q_1} \times 100 (\%) - \frac{CB_2 - CA}{CB_1 - CA} \times 100 (\%)$$

$$= \frac{B_2 - A}{B_1 - A} \times 100 (\%)$$

【0105】（ここで、Eはチャージ5分後の帯電保持率（%）であり、 $Q_1$ は成形一晚静置後の帯電量であり、 $Q_2$ はコロナ帯電直後の帯電量であり、 $Q_3$ はコロナ帯電後の5分後の帯電量であり、Cは被処理粉体の静電容量であり、Aは成形一晚静置後の表面電位（V）であり、 $B_1$ はコロナ帯電直後の表面電位（V）であり、 $B_2$ はコロナ帯電後の5分後の表面電位（V）である。）。

【0106】実施例1

25重量%アンモニア水3.8g及び水172.2gを混合した溶液（A液）中に、ビニルトリメトキシシラン3.6g、メタノール120g及び重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.2gを混合した溶液（B液）を添加してビニルトリメトキシシランの加水分解・縮合を行なった。次いで $N_2$ 雰囲気下で70～75℃に加熱し、2時間保持してビニル基の重合を行なった。冷却後遠心分離し、更に50℃にて真空乾燥して複合体粒子（1）を得た。

【0107】得られた複合体粒子（1）の平均粒子径は0.35 $\mu m$ であり、該粒子（1）中の $SiO_2$ 含有率は73.6重量%であった。また該粒子（1）のコロナ帯電減衰を測定したところ、チャージ5分後の帯電保持率は98.2%であった。

【0108】次に、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラックを分散させた平均粒子径8～12 $\mu m$ のトナー100gに対し、複合体粒子（1）1gをヘンシェルミキサーを用いて混合し、本発明のトナー（1）を得た。

【0109】トナー（1）を市販の複写機に入れ、5万枚の連続複写試験を行ったところ、画像にカブリは生じなかった。初期及び5万枚複写後の帯電量は-30 $\mu C/g$ 及び-32 $\mu C/g$ であった。さらに、高温多湿（30℃、85%RH）の環境下においても良好な画像を示した。高温多湿時の帯電量は-27 $\mu C/g$ であった。また感光面に残留するトナーのクリーニング性は良好であり、感光面のキズやフィルミングもなかった。

【0110】なお、複合体粒子（1）を混合しないで得たトナーの帯電量は-28 $\mu C/g$ であり、複合体（1）の混合によりトナーの帯電性の変化はなかった。この複合体粒子（1）を混合していないトナーは、流動性が悪く、複写機のトナー供給部に詰まりが発生すると

共に、クリーニング不良及び感光面のキズやフィルミングが多発した。

【0111】実施例2

実施例1において、B液として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.8g、メタノール60g及び重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1gを混合した溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして複合体粒子（2）を得た。得られた複合体粒子（2）の平均粒子径は、0.66 $\mu m$ であり、該粒子（2）中の $SiO_2$ 含有率は、32.1重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は68.3%であった。次に実施例1と同様にして複合体粒子（2）を用いてトナー（2）を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0112】実施例3

実施例1において、B液として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン9g、エチルシリケート40（多摩化学製、テトラエトキシシランの4～5量体  $SiO_2$  含有率40重量%）1.8g、メタノール75g及び重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.1gを混合した溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして複合体粒子（3）を得た。得られた複合体粒子（3）の平均粒子径は、0.24 $\mu m$ であり、該粒子（3）中の $SiO_2$ 含有率は、64.8重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は51.4%であった。次に実施例1と同様にして複合体粒子（3）を用いてトナー（3）を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

【0113】実施例4

実施例1において、A液として25重量%アンモニア水3.8g、水172.2g、ハイテノールN-08（第一工業製薬製 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの硫酸アンモニウム塩）0.18gを混合した溶液を使用し、またB液として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.8g、メチルメタクリレート4g、メタノール60g及び重合開始剤として2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.2gを混合した溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして複合体粒子（4）を得た。得られた複合体粒子（4）の平均粒子径は、1.14 $\mu m$ であり、該粒子（4）中の $SiO_2$ 含有率は、26.2重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は37.3%であった。次

に実施例1と同様にして複合体粒子(4)を用いてトナー(4)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0114】実施例5

実施例1において、B液として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン18g、メタノール120g及び重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2gを混合した溶液を使用した以外は、実施例1と同様にして複合体粒子(5)を得た。得られた複合体粒子(5)の平均粒径は、0.59  $\mu\text{m}$ であり、該粒子(5)中のSiO<sub>2</sub>含有率は、52.3重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は78.5%であった。次に実施例1と同様にして複合体粒子(5)を用いてトナー(5)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0115】実施例6

実施例1において、B液としてビニルトリメトキシシラン9g、メチルトリメトキシシラン4g、メタノール120g及び重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2gを混合した溶液を使用した以外は、実施例1と同様にしてビニル基の重合を行い、複合体粒子(6)を含有するスラリーを得た。該スラリーを180℃にて噴霧乾燥して複合体粒子(6)を得た。得られた複合体粒子(6)の平均粒径は、0.10  $\mu\text{m}$ であり、該粒子(6)中のSiO<sub>2</sub>含有率は、80.4重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は94.5%であった。次に実施例1と同様にして複合体粒子(6)を用いてトナー(6)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0116】実施例7

実施例1で得られた複合体粒子(1)10gを3-アミノプロピルトリメトキシシラン0.5g及びイソプロピルアルコール100gと混合し、超音波分散した後、エバポレータを用いて加熱減圧乾燥し、更に50℃で真空乾燥して複合体粒子(7)を得た。得られた複合体粒子(7)の平均粒径は、0.35  $\mu\text{m}$ であり、該粒子(6)中のSiO<sub>2</sub>含有率は、72.9重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は91.3%であった。次に実施例1において、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体からなる結着用樹脂剤に、着色剤としてカーボンブラック、電荷制御剤としてニグロシンを分散させた平均粒子径10~15  $\mu\text{m}$ のトナー100gに対して、複合体微粒子(7)1gを用いた以外は実施例1と同様にして、トナー(7)を得、連続複写試験を行なっ

た。その結果を表1に示す。なお、複合体粒子(7)を用いないで得たトナーの帯電量は+20  $\mu\text{C/g}$ であった。

#### 【0117】実施例8

実施例4において、B液中に更にN-ジメチルアミノエチルメタクリレート0.2gを混合して使用した以外は実施例4と同様にして、複合体粒子(8)を得た。得られた複合体粒子(8)の平均粒径は、1.09  $\mu\text{m}$ であり、該粒子(8)中のSiO<sub>2</sub>含有率は、25.0重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は30.8%であった。次に実施例7と同様にして複合体粒子(8)を用いてトナー(8)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0118】実施例9

実施例6において、B液中に更に3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン0.5gを混合して使用した以外は実施例6と同様にして、複合体粒子(9)を得た。得られた複合体粒子(9)の平均粒径は、0.12  $\mu\text{m}$ であり、該粒子(9)中のSiO<sub>2</sub>含有率は、79.6重量%であり、チャージ5分後の帯電保持率は86.3%であった。次に実施例7と同様にして複合体粒子(9)を用いてトナー(9)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0119】比較例1

実施例1において複合体粒子(1)の代わりにポリメチルシルセスキオキサン粉末(東芝シリコン製、トスパール103、平均粒子径0.32  $\mu\text{m}$ )を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を用いたトナー(11)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。なお、ポリメチルシルセスキオキサン粉末の機械的強度(破壊強度)が小さいため、ヘンシェルミキサーの混合時において、0.05  $\mu\text{m}$ 未満の微粒子に破碎され、カブリの発生、クリーニング不良、感光面のキズ発生、フィルミング発生が生じた。

#### 【0120】比較例2

実施例1において複合体粒子(1)の代わりに疎水性コロイダルシリカ(日本アエロジル社製、Aerosil R972、平均粒子径0.016  $\mu\text{m}$ )を用いた以外は実施例1と同様にして疎水性コロイダルシリカを用いたトナー(12)を得、連続複写試験を行なった。その結果を表1に示す。

#### 【0121】

【表1】

	通常試験時			高温多湿時		クリーニング性	感光面のキズ	感光面上のフィルミング
	カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$		カブリの発生	帯電量 $\mu\text{C/g}$			
		初期	5万枚複写後					
実施例1	無	-30	-32	無	-27	良好	無	無
実施例2	無	-29	-28	無	-26	良好	無	無
実施例3	無	-28	-28	無	-25	良好	無	無
実施例4	無	-28	-27	無	-25	良好	無	無
実施例5	無	-29	-31	無	-26	良好	無	無
実施例6	無	-31	-30	無	-30	良好	無	無
実施例7	無	+19	+17	無	+18	良好	無	無
実施例8	無	+19	+18	無	+16	良好	無	無
実施例9	無	+21	+20	無	+17	良好	無	無
比較例1	無	-24	-20	24000枚で発生	-19	5万枚中6回発生	有	有
比較例2	33000枚で発生	-23	-11	19000枚で発生	-10	5万枚中2回発生	有	有

## 【0122】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子が直接珪素原子に結合した有機珪素を分子内に有するポリシロキサン骨格とを含み、前記ポリシロキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>量が10重量%以上であり、0.05～5 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する有機質-無機質複合体粒子からなるトナー用添加剤をトナー粒子に含有させることで、所定の帯電量を有しかつ長時間安定した帯電保持率を有する静電荷像現像用トナーを提供することができるものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例において帯電保持率を測定するのに用いたコロナ帯電特性測定装置の構成を模式的に示す断面図、

【図2】 前記コロナ帯電特性測定装置の搬送機構の構成を模式的に示す平面図、

【図3】 前記コロナ帯電特性測定装置の制御部の構成を模式的に示す回路図、

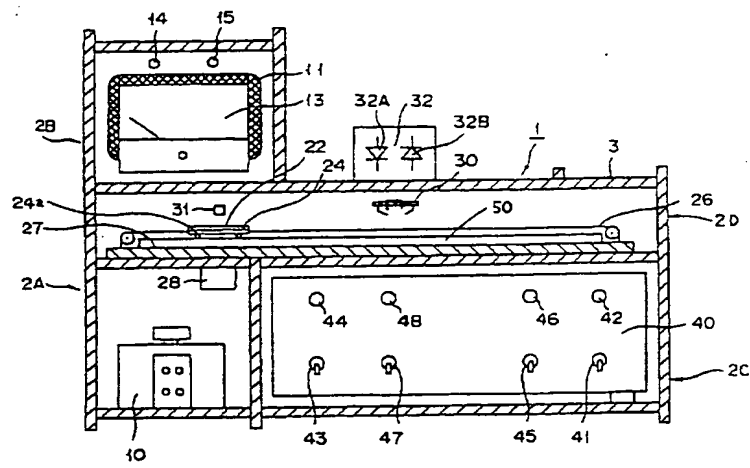
【図4】 (A)～(C)はそれぞれ前記帯電保持率測定時におけるコロナ帯電特性測定装置の動作状態を示す平面図である。

## 【符号の説明】

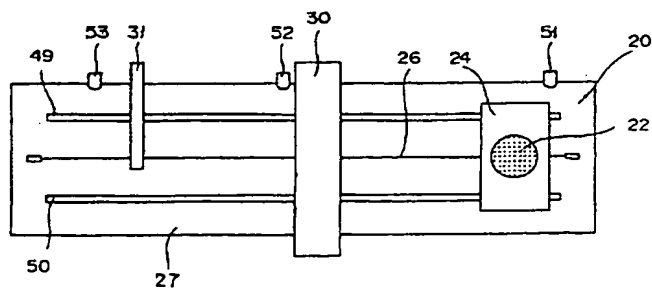
- 1…コロナ帯電特性測定装置、  
 2A、2B、2C、2D…ケーシング、  
 3…取出し口、  
 10…高電圧調整用スライダック、

- 11…ネオントランス、  
 13…高電圧表示用電圧計、  
 20…搬送機構、  
 22…被処理粉体、  
 24…搬送台、  
 26…移動用ワイヤ、  
 27…搬送床、  
 28…駆動モータ、  
 30…コロナ放電電極、  
 31…表面電位検出器、  
 32…高電圧用ダイオード、  
 40…コントロールボックス、  
 41…電源スイッチ、  
 43…高電圧用スイッチ、  
 45、47…操作スイッチ、  
 49、50…レール、  
 51…取出し口位置検出器、  
 52…コロナ放電位置検出器、  
 53…表面電位測定位置検出器、  
 55…搬送制御回路、  
 56…放電制御回路、  
 57…表面電位検出回路、  
 58…レコーダ、  
 59…搬送制御ブロック、  
 60…放電制御ブロック、  
 61…測定制御ブロック。

【図1】

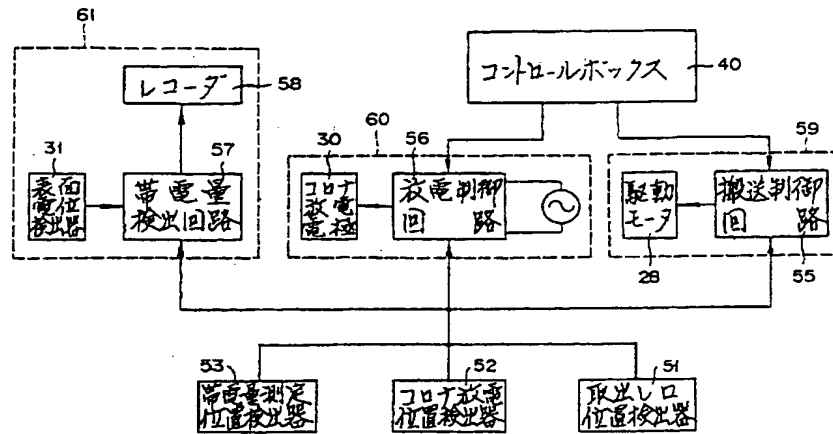


【図2】

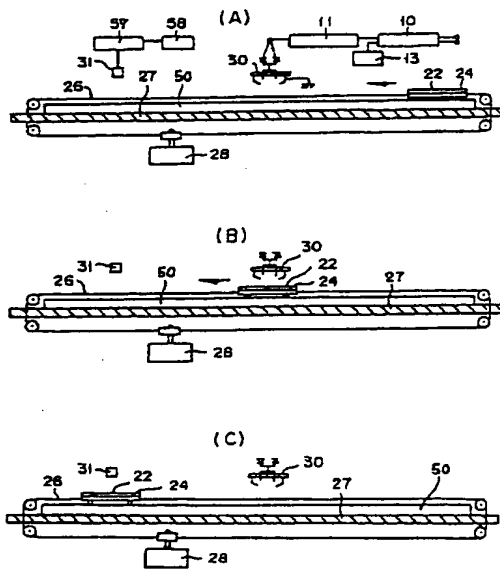




【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 安道 信行  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒機能開発研究所内